

N^o D'ORDRE :
371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER MOLÉ

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. S.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION DES SULFURES, SÉLÉNIURES ET TELLURURES DE CUIVRE NON STœCHIO MÉTRIQUE A PARTIR D'UNE OU DE DEUX PHASES SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN..... *Président.*

R. HOCART.....

J. BENARD

J. ORCEL.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1954

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **MOLÉ.**

Prénom : **Roger.**

Date de la soutenance : 30 mai 1952.

Numéro d'ordre : 371.

(MOLÉ Roger). — Contribution à l'étude de la formation des sulfures, séléniures et tellures de cuivre non stœchiométrique à partir d'une ou de deux phases solides. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 39 p., 6 fig., 2 pl.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 371.

MOLÉ (Roger). — Contribution à l'étude de la formation des sulfures, séléniures et tellures de cuivre non stœchiométrique à partir d'une ou de deux phases solides. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 39 p., 6 fig., 2 pl.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 371.

MOLÉ (Roger). — Contribution à l'étude de la formation des sulfures, séléniures et tellures de cuivre non stœchiométrique à partir d'une ou de deux phases solides. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 39 p., 6 fig., 2 pl.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 371.

MOLÉ (Roger). — Contribution à l'étude de la formation des sulfures, séléniures et tellures de cuivre non stœchiométrique à partir d'une ou de deux phases solides. *Paris*, Masson, 1953. In-8°, 39 p., 6 fig., 2 pl.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1952. N° 371.

N^o D'ORDRE :
371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER MOLÉ

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. S.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION DES SULFURES, SÉLÉNIURES ET TELLURURES DE CUIVRE NON STOECHIMÉTRIQUE A PARTIR D'UNE OU DE DEUX PHASES SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Mai 1952 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN.....	<i>Président.</i>
R. HOCART.....	} <i>Examineurs.</i>
J. BENARD	
J. ORCEL	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1954

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen.....

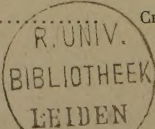
M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	KASTLER.....	T	Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
JOB.....	T	Chimie générale.	RIVIÈRE.....	T	Géologie (P.C.B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHIERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	LUCAS.....	T	Physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
PÈRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	ARNULF.....		Optique appliquée.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	MAX MORAND.....		Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.	SOLEILLET.....		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DANJON.....	T	Astronomie.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	JANET.....	T	Mathématiques générales.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	GALLIEN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
Jacques BOURGART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	EICHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.)
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radioactivité.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	AUDUBERT.....		Électrochimie.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PONCIN.....		Mécanique des fluides.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	QUELET.....		Chimie (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
MONNIER.....		Physiologie générale.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	JUNG.....	T	Pétrographie.
ROCARD.....	T	Physique.	TRILLAT.....		Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT.....	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère
FAYARD.....	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL.....		Chimie (P.C.B.).
			HOCART.....		Minéralogie.
			MACHEBOEUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Chimie (P.C.B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P.C.B.)
			MAY.....		Biologie animale (P.C.B.)
			CHOQUET.....		Calcul différentiel.
			FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER.....		Physique (P.C.B.).
			JOST.....		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire.....

CH. MONIER.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON ONCLE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FORMATION DES SULFURES, SÉLÉNIURES ET TELLURURES DE CUIVRE NON STœCHIO MÉTRIQUE A PARTIR D'UNE OU DE DEUX PHASES SOLIDES

Par ROGER MOLÉ

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. S.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

INTRODUCTION

Le présent travail a eu pour objet de chercher à reproduire, par différentes méthodes, des sulfures, sélénieurs et tellurures de cuivre de composition non stœchiométrique.

Parmi les espèces naturelles, on connaît la digénite cubique Cu_{2-x}S (Cu_9S_5), la berzélianite cubique Cu_{2-x}Se et l'umangite orthorhombique $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$, la weissite cubique Cu_{2-x}Te et la rickardite orthorhombique $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$.

Initialement, notre but de recherches avait été d'étendre la méthode de Forestier et Longuet (1) à la synthèse de divers sulfures complexes ; cette méthode avait conduit ces auteurs à produire de la chalcopryrite par union directe, en suspension dans l'eau, des sulfures de cuivre et de fer fraîchement précipités. Après avoir confirmé la formation d'une phase chalcopryrite par cette méthode, nous nous sommes rendu compte que la précipitation du sulfure de cuivre donne, selon la concentration et la température, entre 20° et 80°, un mélange de sulfure cuivreux et de sulfure cuivrique. Nous avons été ainsi amené à

étudier de près les sulfures de cuivre préparés par précipitation et à mettre en évidence les cas où l'on obtient essentiellement de la digénite (2).

Nous ne développerons pas ici l'exposé des résultats obtenus par voie humide. Mais, considérant la digénite comme jalon de départ d'une étude sur la production des phases cristallisées de composition non stœchiométrique, nous nous sommes orientés vers d'autres méthodes de préparation, en nous limitant à celles dans lesquelles intervient au moins une phase solide.

Les expérimentateurs qui ont reproduit diverses espèces naturelles ont souvent opéré l'union directe des corps simples, par fusion sous vide.

Dans nos recherches, nous avons fait porter notre effort sur deux types de réactions :

1^o Les réactions topochimiques, par transformation d'un sel de cuivre cristallisé soumis à l'action des gaz SH_2 , SeH_2 , TeH_2 ; ce sel de cuivre, le chlorure cuivreux, présente des relations de paramètres absolus avec certaines phases cubiques de sulfure, séléniure ou tellure susceptible de se former. Cette méthode est originale dans l'application présente.

2^o Les réactions entre deux phases cristallisées.

Les réactions entre phases solides ont pris un très grand développement au cours des dernières années. Aussi nous a-t-il paru que leur application à la production de sulfures, sélénures et tellures en cuivre présentait un intérêt d'actualité.

L'exposé de notre travail se divise en trois parties :

I. — *Réactions topochimiques d'une phase gazeuse sur une phase cristallisée.*

Sulfuration topochimique du CuCl .

Sélénuration topochimique du CuCl .

Telluration topochimique du CuCl .

II. — *Réaction de compression de deux phases solides.*

Cuivre — Soufre.

Cuivre — Sélénium.

Cuivre — Tellure.

III. — *Remarques sur la mobilité du cuivre.*

PREMIÈRE PARTIE

SULFURATION TOPOCHIMIQUE DU CHLORURE CUIVREUX

Préparation du chlorure cuivreux et premiers essais de sulfuration.

En soumettant du chlorure cuivreux CuCl en vapeur à un courant gazeux H_2S , Durocher (1) obtenait des cristaux orthorhombiques de sulfure cuivreux type chalcosine.

S'il n'existe qu'un sulfure cuivrique CuS qui est la covelline, par contre on rencontre plusieurs sulfures cuivreux. C'est ainsi qu'on connaît la chalcosine hexagonale stable selon Buerger (2) au-dessus de 105° , la chalcosine orthorhombique de température ordinaire, la chalcosine cubique et la digénite. La chalcosine cubique qui selon Buerger se confondrait avec la digénite existe à l'état naturel et a pour formule Cu_9S_5 . De plus, elle a été reproduite au laboratoire par Rahlfs (4) et Buerger. Rahlfs en a fait la synthèse par combinaison directe des éléments en prenant un excès de soufre. Buerger a fait l'étude du système $\text{CuS} - \text{Cu}_2\text{S}$ à différents pourcentages après recuit et homogénéisation.

Nous avons donc repris les expériences de Durocher dans l'intention de rechercher la ou les phases obtenues par action de SH_2 sur ClCu et notamment la présence d'une phase cubique non stœchiométrique type Cu_9S_5 .

Le chlorure cuivreux utilisé est purifié en le précipitant à partir d'une solution de ClCu dans HCl par addition d'eau et desséché sous vide (1 mm. Hg et 30°C). Le chlorure cuivreux ainsi préparé est placé dans un tube de silice à 800° , on laisse alors passer SH_2 durant 30 minutes et l'on refroidit ensuite tout en maintenant le courant de SH_2 . Le produit obtenu, examiné aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer contient une phase cubique, une phase chalcosine orthorhombique qui prédomine ainsi que de la covelline.

Ceci provient de ce que le chlorure cuivreux s'oxyde quand on l'introduit dans le four et ce d'autant plus rapidement qu'on opère à 800° . Il se transforme en $\text{Cu}(\text{ClOH})$ qui au contact de SH_2 se transforme en covelline.

Une autre préparation de ClCu consiste à recristalliser ce dernier à partir d'une solution saturée de ClCu dans HCl . On obtient de beaux

monocristaux mesurant jusqu'à 2 mm. qui ne s'altèrent que lentement à l'air (à la différence du chlorure cuivreux finement précipité qui se colore rapidement en vert au contact de l'air). C'est cette préparation de ClCu que nous avons adoptée.

Un diagramme de contrôle des cristaux de chlorure cuivreux confirme la phase cubique avec un paramètre $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ ce qui le rapproche réticulairement de la phase Cu_9S_8 dont le paramètre signalé par divers auteurs est $5,56 \text{ \AA}$.

En vue des expériences de sulfuration, les cristaux de CuCl sont lavés immédiatement après leur préparation avec une solution d'eau chargée de SO_2 , desséchés dans un tube de silice à 110° et sous vide de 1 mm. Hg pendant une heure, après quoi l'on porte le tube dans un four qui se trouve à la température que l'on s'est fixée et l'on fait aussitôt passer SH_2 pendant 30 minutes.

Une première sulfuration, le four étant à 800° , nous a montré que les cristaux de ClCu ont été sulfurés sur place et qu'à aucun moment il n'y a eu passage par la phase liquide. Les cristaux sont libres dans la nacelle qui reste parfaitement nette et dépourvue d'adhérences (5). La sulfuration est par conséquent très rapide puisqu'elle se produit avant que les cristaux de chlorure cuivreux aient atteint leur point de fusion (431°). Cependant cette sulfuration est immédiatement suivie d'un recuit sous atmosphère d'hydrogène sulfuré à la température que l'on s'est fixée dans le four. La température à laquelle nous indiquons la sulfuration correspond à celle du four.

Les cristaux de sulfure ainsi obtenus examinés aux rayons X mettent bien une phase cubique type digénite en évidence qui est cependant accompagnée partiellement d'une phase orthorhombique ou hexagonale. C'est pourquoi nous entreprenons une étude systématique des sulfurations aux différentes températures comprises entre la température ordinaire et 800° . Dans ces expériences nous nous sommes surtout attachés à étudier les produits obtenus plutôt que le mécanisme physico-chimique de la réaction.

L'hydrogène sulfuré est privé de toute trace d'humidité par passage dans un condenseur à neige carbonique à -40° . Les précautions ainsi prises permettent de mettre en évidence l'action entre une phase gazeuse et une phase solide pure en absence de toute phase liquide. De plus, pour mieux caractériser les phases en présence et étudier les phénomènes de surstructures possibles dans le cas des sulfures cuivreux, nous examinons les cristaux obtenus aux rayons X par la méthode du cristal tournant.

1° Sulfuration à température ordinaire. — A cette température le sulfure obtenu est apparemment monocristallin mais il est très friable. Cependant un diagramme effectué sur un cristal qui subit une



Fig. 2. — Sulfuration : 200°. Oscillation de 15° autour d'un axe ternaire.

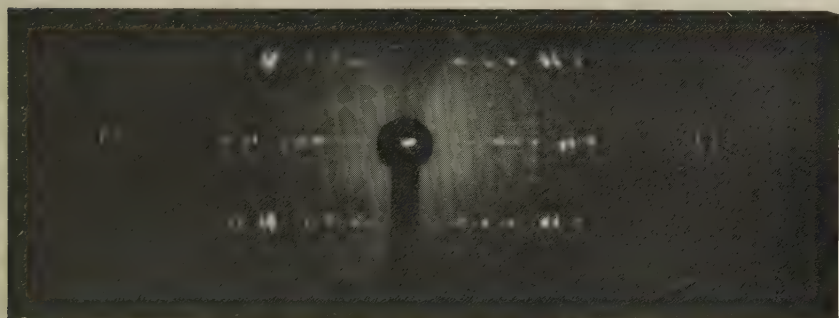


Fig. 3. — Sulfuration : 800°. Rotation autour d'un axe binaire du réseau.

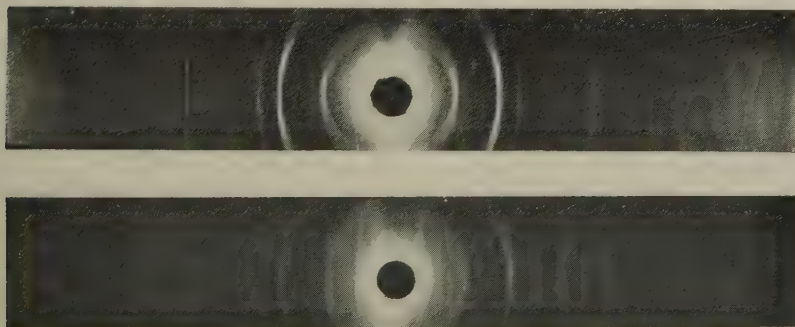


Fig. 4.

rotation de 15° autour de l'axe binaire du réseau c'est-à-dire autour d'une arête de tétraèdre nous donne un diagramme de poudres dans lequel les 4 raies fortes sont :

$d = 2,38 \text{ \AA}$	$10\bar{1}2$	$i = 0,7$
$1,95 \text{ \AA}$	$11\bar{2}0$	1
$1,85 \text{ \AA}$	$10\bar{1}3$	1
$1,68 \text{ \AA}$	$20\bar{2}0$	$0,7$

Ces raies correspondent sans conteste à la chalcosine hexagonale ayant pour paramètre $a_0 = 3,90 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,70 \text{ \AA}$ ce qui est en accord avec ceux donnés par Buerger qui sont :

$$a_0 = 3,89 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c_0 = 6,68 \text{ \AA}.$$

Une autre phase accompagne la chalcosine hexagonale, c'est une phase pseudocubique de paramètre double de celui de la digénite c'est-à-dire $a_0 = 11,2 \text{ \AA}$ mais du mode cubique simple.

Après broyage un cliché Debye-Scherrer de ce sulfure montre une phase pseudocubique de paramètre $a_0 = 11,2 \text{ \AA}$. Cependant cette phase est accompagnée de chalcosine orthorhombique décelée notamment par la raie $d = 2,44 \text{ \AA}$ qui est impossible pour la digénite et la chalcosine hexagonale.

Il n'apparaît alors que très peu de chalcosine hexagonale décelée par la raie $d = 2,38 \text{ \AA}$ qui est très faible.

Nous remarquerons que dans le diagramme fait avec un tétraèdre de CuCu sulfuré à température ordinaire mais formé uniquement de raies de poudres, la chalcosine orthorhombique reste douteuse.

On peut imaginer que le broyage fait pour obtenir le diagramme de poudre a détruit la phase hexagonale stable à haute température et l'a fait passer à la phase orthorhombique.

2° Sulfuration : 200°. — Avec les clichés de cristal tournant on détecte un mélange d'une phase pseudocubique du mode cubique simple de paramètre $a_0 = 11,2 \text{ \AA}$ et d'une phase hexagonale qui est du type chalcosine hexagonale en microcristaux orientés en moyenne sur la phase pseudocubique. Ceci est manifesté par des raies de poudres de chalcosine hexagonale, avec renforcement localisé sur les anneaux, ces raies Debye accompagnant les taches dues au monocristal pseudocubique (fig. 2, pl. hors texte I).

Pour la première phase monocristalline, les taches les plus intenses jalonnent les strates correspondant au paramètre $a_0 = 5,60 \text{ \AA}$ et subsistent seules pour une rotation complète du cristal. Cela signifie que la surstructure est très subordonnée.

Pour la seconde qui est hexagonale et en microcristaux, elle est

orientée en moyenne sur les faces des tétraèdres, le plan $[10\bar{1}0]H$ en contact avec $[111]C$; (H = hexagonal; C = cubique).

L'axe sénaire est aligné suivant une rangée $[112]C$; un axe binaire



Fig. 1.

$[10\bar{1}0]H$ est parallèle à l'arête, c'est-à-dire à la rangée $[110]C$; cela fait, par répétition autour de l'axe ternaire $[111]C$, 3 positions de cristaux hexagonaux accolés sur une face de tétraèdre (fig. 1).

La coïncidence approchée des paramètres est d'une part

$[10\bar{1}0]H = 3,90 \text{ \AA}$ avec $[110]C = 3,96 \text{ \AA}$ de la pseudo maille cubique de côté $5,60 \text{ \AA}$, d'autre part $[0001]H = 6,70 \text{ \AA}$ avec $[112]C = 6,86 \text{ \AA}$.

3° Sulfuration : 450°. — On observe une phase pseudocubique de paramètre $11,2 \text{ \AA}$ et une phase hexagonale en microcristaux plus gros qu'à 200° dont les taches jalonnent l'emplacement des raies de poudres.

Dans l'ensemble la cristallisation est de meilleur aspect qu'à 200°.

4° Sulfuration : 800°. — Toutes les taches des diagrammes (fig. 3, pl. hors texte I) jalonnent des strates. Celles qui correspondent à la phase pseudocubique sont toutefois étalées et manifestent une déformation des cristaux qui restent cependant pseudocubiques avec un paramètre de surstructure mieux marqué qu'aux plus basses températures et qui est de $22,4 \text{ \AA}$, la pseudo-maille sous-multiple donnée par les taches les plus intenses restant de $5,6 \text{ \AA}$.

La phase hexagonale révélée par des taches étirées paraît être presque complètement orientée selon le schéma fourni ci-dessus.

Les diagrammes Debye-Scherrer révèlent nettement la phase hexagonale qui cette fois a supporté le broyage sans se transformer en chalcosine orthorhombique comme ce fut le cas à température ordinaire. L'épitéxie a peut-être maintenu par trempe la phase hexagonale.

Les faits les plus remarquables que nous observons dans l'ensemble de ces examens sont :

1° A température ordinaire la transformation de $ClCu$ monocristallisé se fait en microcristaux de toutes orientations mais dont l'ensemble aggloméré conserve la forme tétraédrique de $ClCu$.

Aux températures de 200°, 450°, 800° il y a formation de monocristaux du type digénite Cu_9S_5 dont le paramètre est de $5,60 \text{ \AA}$ avec des surstructures de $11,2$ et $22,4 \text{ \AA}$; la dernière, obtenue à 800° est la plus marquée de toutes.

2° La persistance à température ordinaire de la phase hexagonale qui est habituellement considérée comme une forme stable au-dessus de 105° par rapport à la chalcosine orthorhombique Cu_2S , constitue un fait nouveau.

Ce fait est conciliable avec le diagramme d'état établi par Buerger (6), qui admet (région chalcosine + digénite) la coexistence, au refroidissement, d'une phase type digénite et d'une phase chalcosine au-dessous de 80° à partir d'une composition voisine de Cu_9S_5 .

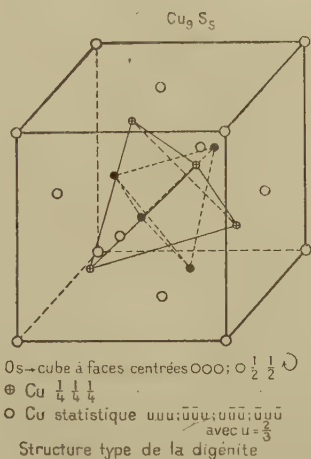
De plus, le fait que nous avons établi montre que la chalcosine amenée à température ordinaire en présence d'une phase type digénite peut être de la chalcosine hexagonale; cela correspond à une trempe épitaxiale, qui reste valable même lorsque les dimensions réticulaires du cristal support sont multiples (à 450 et 800°) de celles de la phase orientée, sans doute parce que dans tous les cas subsiste un pseudo-paramètre de 5,60 Å pour la phase cubique.

On remarque enfin que la phase pseudocubique dominante observée au refroidissement à partir de 800° est en accord avec l'élargissement en fonction de la composition du domaine d'existence d'une telle phase, au-dessus de 80° selon Buerger.

3° Les surstructures dont l'existence est révélée par les diagrammes constituent également un fait nouveau.

4° On aurait pu penser que la réaction de sulfuration n'est que superficielle et que cette phase cubique type Cu_9S_5 de paramètre approchant 5,60 Å est due à un recouvrement épitaxial d'un fragment de cristal de Cu_2S dont le paramètre, comme nous l'avons vu précédemment est de 5,41 Å. Mais d'une part aucune raie ou tache due au Cu_2S n'est présente dans les différents diagrammes aux rayons X, d'autre part l'analyse chimique plus sensible ici n'indique pour chaque échantillon qu'un pourcentage de Cu_2S certainement inférieur à 10%. *Chaque monocrystal de Cu_2S est donc transformé dans la masse.*

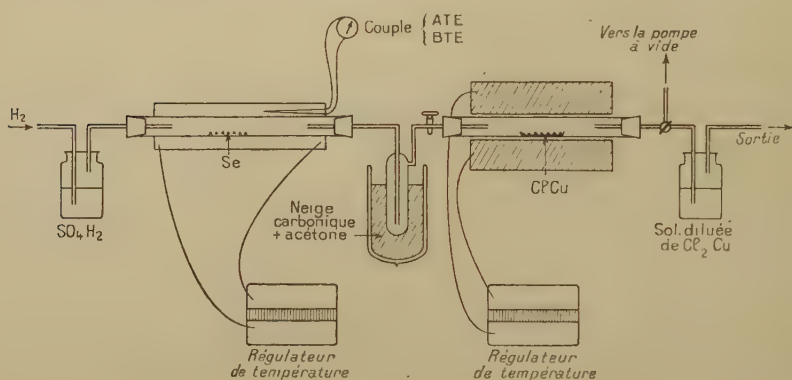
Par ailleurs l'analyse chimique des sulfures ainsi obtenus nous donne une composition de $\text{Cu}_{9,6}\text{S}_5$ ce qui, comparé à Cu_2S , correspond à un déficit de cuivre dans le mélange des phases. Cette composition



nous conduit à la conclusion que les phases cubiques, orthorhombique, hexagonale, ont ici la même composition. En effet, l'analyse a été effectuée séparément sur les échantillons obtenus aux différentes températures en dosant le cuivre par électrolyse et le soufre par transformation en sulfate.

Il résulte de ces expériences que la sulfuration de ClCu est *topochimique*, S remplaçant Cl dans l'édifice cristallin, les cristaux de sulfures pseudocubiques épousant la forme des cristaux de ClCu à la faveur d'une relation paramétrique et structurale.

Une certaine *mobilité* des atomes de cuivre est cependant mani-



festée par la composition $\text{Cu}_{9,5}\text{S}_5$ ($4 \times \text{Cu}_{1,9}\text{S}$ comparé à $4 \times \text{CuCl}$) qui fait apparaître dans chaque maille période des atomes de cuivre non présents dans la maille initiale avec compensation possible par l'existence de lacunes dans certaines mailles. La répartition de ces atomes de cuivre dépend sans doute de la température. En fait, il y a pour certains atomes de Cu dans $\text{Cu}_{9,5}\text{S}_5$ de température ordinaire une répartition statistique qui est peut-être en rapport avec la mobilité signalée ci-dessus (fig. p. 7).

Séléniation topochimique du chlorure cuivreux.

Le sélénure de cuivre monovalent, de formule Cu_2Se , se trouve dans la nature et porte le nom de *berzélianite* en souvenir de Berzélius qui l'a préparé le premier par combinaison directe des éléments (1). L'on connaît en outre la *klockmannite* CuSe et l'*umangite* Cu_3Se_2 dont nous parlerons plus longuement lors des réactions Cuivre-sélénium en poudre. Nous basant sur les analogies bien connues du soufre et du sélénium, nous avons voulu préparer ce sélénure dans les mêmes

conditions que le sulfure de cuivre. Nous pensions ainsi mettre éventuellement en évidence une analogie de formule et de structure entre le sélénium et le sulfure de cuivre d'un type $\text{Cu}_{2-x}\text{S} - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ (fig. p. 8).

La préparation consiste (2) à faire passer un courant d'hydrogène séléné sur du chlorure cuivreux cristallisé et sec. Ce dernier est obtenu par cristallisation à partir d'une solution saturée de ClCu dans HCl . Le traitement des cristaux de ClCu est le même que dans le cas de la sulfuration (lavage à SO_2 , séchage à 110° sous vide de 1 mm. Hg et pendant une heure). On les porte au four à la température que l'on s'est fixée au préalable et l'on fait passer un courant d'hydrogène séléné.

L'hydrogène séléné est obtenu par action directe de l'hydrogène sur le sélénium métallique, en présence de pierre ponce à 440° (3). A cette température le rendement de la formation d'hydrogène séléné est maximum. Pour que la réaction ait lieu en l'absence de toute phase liquide, l'hydrogène séléné est privé d'eau par condensation à -40° dans la neige carbonique.

Le sélénium commercial utilisé était amorphe et ne donnait pas de diagramme Debye de raies aux rayons X. Cependant il cristallise lorsqu'on le chauffe pendant 36 heures à 100° à l'air et ne change plus de paramètres même si on augmente la durée de chauffe. Nous obtenons ainsi un diagramme dont les paramètres absolus sont $a_0 = 4,31 \text{ \AA}$ $c_0 = 4,87 \text{ \AA}$ ce qui coïncide approximativement avec les valeurs de la littérature $a_0 = 4,34 \text{ \AA}$ $c_0 = 4,91 \text{ \AA}$. De même, nous avons recueilli le sélénium dans le four de génération d'hydrogène séléné pour en faire un diagramme aux rayons X. Dans ce cas, le sélénium cristallisé est légèrement dilaté avec les paramètres $a_0 = 4,44 \text{ \AA}$ $c_0 = 5,04 \text{ \AA}$. Il s'agit là d'un phénomène fréquent que nous avons souvent observé avec des poudres métalliques soumises à un courant gazeux.

Nous avons effectué trois séries d'expériences à 450° , 350° et 300° .
 1° A 450° nous dépassons la température de fusion du CuCl (431°); nous soumettons le CuCl pendant 30 minutes à un courant de SeH_2 . Nous avons effectué trois opérations à cette température. Alors que dans la sulfuration, les cristaux restaient intacts dans la nacelle il n'en est pas de même ici, les cristaux ont fondu, ce qui provient de ce que la formation de H_2Se est moins rapide que celle de H_2S et le dégagement moins intense, ce qui permet au ClCu de fondre avant la transformation en sélénium. Ces observations coïncident très bien avec les constatations de Pélabon (4) d'après qui le rendement maximum de la formation de l'hydrogène séléné ne dépasse pas 40 o/o. Le point de fusion des sulfures et sélénures est plus élevé que celui du chlorure cuivreux, ce qui empêche la fusion des cristaux transformés en sulfure et sélénium. Une partie du produit contenu dans la nacelle est gris verdâtre et cristallisé avec des facettes en triangles

équilatéraux observables au microscope. Le reste du produit examiné aux rayons X montre qu'il s'agit d'une substance cristallée et cubique à faces centrées avec un paramètre $a_0 = 5,70 \text{ \AA}$. L'autre partie de la nacelle est d'un rouge brique (que nous pensions être du sélénium rouge); en fait il s'agit de cuivre mis en évidence par les rayons X et qui possède une maille dilatée $a_0 = 3,66 \text{ \AA}$. Un autre prélèvement effectué sur les parois du tube à la sortie du four et examiné aux rayons X fait entrevoir la possibilité d'une deuxième phase pseudocubique avec un paramètre double $a_0 = 11,43 \text{ \AA}$ car les 10 premières raies s'interprètent convenablement avec $a_0 = 11,43 \text{ \AA}$, l'interprétation des autres raies reste douteuse.

2° Dans le cas des réactions à 300° , il n'y a plus passage par la phase liquide, les cristaux restent intacts dans la nacelle comme pour la sulfuration. L'examen aux rayons X révèle la phase cubique à faces centrées $a_0 = 5,70 \text{ \AA}$. De plus, nous retrouvons certaines raies du chlorure cuivreux. La réaction n'est donc pas complète à 300° ; cela provient sans doute de ce que d'une part l'opération ne dure que 30 minutes et d'autre part de ce que le débit d'hydrogène sélénié, qui est le même que dans l'opération précédente, n'est pas assez puissant. Nous avons donc un mélange de séléniure et de chlorure cuivreux. La réaction est incomplète.

3° Nous élevons la température et augmentons la durée de l'expérience pensant ainsi obtenir une phase pure. C'est pourquoi nous opérons à 350° et 45 minutes. A cette température, la réaction est complète, les cristaux de couleur gris acier restent morphologiquement intacts dans la nacelle. On distingue très nettement des faces triangulaires provenant de tétraèdres, d'autres moins brillants en forme de dendrites sont recouvertes par un amas de petits cristaux (tétraèdres).

Les cristaux ont conservé la même physionomie que celle du chlorure cuivreux (on a l'impression qu'il s'agit d'une véritable pseudomorphose). Ils se sont substitués en place à ceux du chlorure cuivreux dont le paramètre absolu est $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ (5). Les rayons X ne mettent qu'une seule phase en évidence (fig. 4, pl. hors texte I), il s'agit de la phase ordinaire cubique à faces centrées ou pseudocubique avec un paramètre variant selon les expériences entre $5,76$ et $5,89 \text{ \AA}$. Ce paramètre absolu présente ainsi de légères variations que divers auteurs ont signalées (6) pour des séléniures obtenus par union directe de Cu et de Se, ce qui exprime une certaine variabilité de composition pour une phase cristallisée d'un type donné.

Analyse. — Nous avons essayé de faire l'analyse chimique pour déterminer le type de formule de cette phase. On prend une certaine quantité de séléniure de cuivre provenant d'une opération faite à

350° et contenant un très faible pourcentage de chlorure cuivreux et on la dissout dans 50 cm³ de NO₃H concentré. On évapore à sec; le résidu ainsi obtenu est complètement soluble; il est repris par l'eau, l'on porte le tout dans un ballon jaugé de 250 cm³. Nous effectuons chaque fois l'analyse complète sur 50 cm³. On prélève 50 cm³ pour d'abord déterminer la quantité de chlorure, il faut effectuer la précipitation en milieu nitrique concentré pour éviter la formation de sélénite d'argent également blanc et insoluble, mais stable à la lumière. La quantité de ClAg est minime (0,001 g. de ClAg pour 0,210 g. de sélénure de cuivre).

Dans une première série d'expériences nous avons suivi les indications données par Hillebrand (7) pour l'analyse du sélénium; il précipite la réduction soit par SO₂, soit par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Un prélèvement est évaporé à sec, repris par 60 cm³ HCl 4N; on fait passer SO₂. Après 12 heures rien ne s'est produit. On ajoute 5 cm³ d'alcool éthylique pour réduire éventuellement le cuivre Cu⁺⁺ en Cu⁺, laisse encore passer SO₂, rien ne précipite. On ajoute alors HCl concentré pour transformer le séléniate (formé par l'évaporation à sec en présence de NO₃H) en sélénite, le pouvoir réducteur de SO₂ est insuffisant pour cette réaction. On ajoute aussi une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 20 o/o saturée de SO₂. On laisse encore barboter SO₂ et après deux heures le sélénium rouge précipite lentement, on filtre, reprend les eaux de lavage. Il se dépose encore du sélénium. La quantité de sélénium ainsi obtenue ne suffit pas pour justifier la formule Cu₂Se, elle ne correspond qu'au 1/5 du poids théorique.

Nous tentons de récupérer le cuivre par électrolyse. Malheureusement le cuivre ainsi obtenu n'est pas pur, il est noir. Un prélèvement effectué sur la cathode et évaporé à sec en présence de NO₃H nous donne un cliché de CuO. Un autre prélèvement est fait en présence d'alcool sur la cathode. Les diagrammes Debye révèlent un mélange de Cu₂O et de sélénure de cuivre. Tout le sélénure n'a par conséquent pas précipité et se dépose en même temps que le cuivre à la cathode sous forme de sélénure de cuivre. Ce sélénure de cuivre est identique à celui décrit plus haut, il est cubique avec un paramètre $a_0 = 5,84 \text{ \AA}$. Ce sélénure provient sans doute de l'action de l'acide sélénieux, qui se trouve dans le bain d'électrolyse, sur le cuivre qui se dépose sur la cathode. Ce qui met en évidence une autre méthode de préparation de sélénure cuivreux cubique. Norwitz utilise d'ailleurs cette préparation comme méthode de dosage rapide du sélénium par électrolyse, en introduisant une quantité donnée de cuivre dans une solution nitrique contenant du sélénium. Il se dépose du sélénure de cuivre.

Nous avons donc abandonné la méthode ci-dessus qui ne donne

que des résultats médiocres pour l'analyse des sélénures. Nous pensons qu'il vaut mieux transformer comme dans le cas du soufre, le sélénium en séléniate (8) et effectuer ainsi l'électrolyse du cuivre et réduire la solution pour précipiter le sélénium rouge. Pour cela, on prend une certaine quantité de sélénure, on la dissout dans l'acide nitrique, l'évapore à sec et comme précédemment porte à 250 cm³. Une prise de 50 cm³ est évaporée à sec, reprise par 20 cm³ NO₃H N 10 (traitée par 25 cm³ de MnO₄K) 5 o/o et portée à l'ébullition pendant 5 minutes, on ajoute alors de l'eau oxygénée à 5 o/o jusqu'à décoloration de la solution et continue l'ébullition pendant 5 minutes. On laisse refroidir, ajoute quelques gouttes HCl N/10 et électrolyse à 2 volts/0,4 ampères pendant 6 heures. On arrive ainsi à recueillir tout le cuivre (Nous avons fait un seul essai d'oxydation au persulfate de potassium, mais le résultat n'est pas satisfaisant).

La solution restante est évaporée au bain de sable jusqu'à 20 cm³, on ajoute alors tout en maintenant la solution en bain de sable 30 cm³ HCl concentré et quelques instants après une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30 o/o saturée de SO₂. Le sélénium rouge précipite immédiatement. On laisse reposer quelques instants, filtre et lave à HCl N/20, à l'eau, l'alcool, l'éther et on sèche. Nous obtenons ainsi de bons résultats avec une précision de 1 o/o sur l'ensemble.

En résumé pour cette analyse qui est sûre et aisément reproductible, nous nous sommes inspirés de la méthode de Hillebrand avec une réduction à chaud et plus énergique (solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30 o/o saturée de SO₂) et de la méthode de Norwitz pour l'oxydation du sélénium mais en présence d'une plus grande quantité d'oxydant, mais alors que la méthode de Norwitz n'est possible que pour des quantités de sélénium et de cuivre limitées, notre méthode s'applique à toutes les teneurs.

La composition du sélénure ainsi obtenue n'est pas stœchiométrique, elle varie selon les préparations entre les limites rapprochées Cu₈Se₅ et Cu_{8,3}Se₅. Nous notons donc un net déficit en cuivre pour la phase cubique ordinaire avec $a_0 = 5,76 \text{ \AA}$. La densité théorique calculée à partir de cette formule pour 4Cu_{1,6}Se par maille période est $d = 6,30$ ce qui est en parfait accord avec la densité mesurée $d_{\text{exp}} = 6,31$. Cette phase Cu₈Se₅ est donc d'un type bien défini. L'hypothèse selon laquelle une quantité de sélénium libre se trouve sous forme de solution solide dans le sélénure ne semble pas devoir être retenue étant donné que d'une part nous nous trouvons toujours en présence d'un excès d'hydrogène et que d'autre part à cette température la décomposition de l'hydrogène sélénié est très faible. D'ailleurs, d'après Pélabon (4), à 350° la réaction de décomposition de l'hydrogène sélénié est réversible.

Un échantillon préparé à 350° soumis à un chauffage à 800° à l'air

se transforme en oxyde de cuivre CuO . Par contre le même essai effectué sous vide à 800° pendant 9 heures nous donne une composition très voisine de $\text{Cu}_{9,6}\text{Se}_5$ mais diffère en outre de la phase de 350° par une densité plus faible $d = 6,05$ et par l'apparition d'une période multiple. Des clichés de cristal tournant effectués sur un cristal ayant subi ce recuit de 9 heures à 800° mettent en évidence une maille apparente sous-multiple de ce sélénure pseudocubique qui est définie par les taches ou raies les plus intenses et dont le paramètre $a_0 = 5,85 \text{ \AA}$, cependant que la période définie par les taches ou raies faibles est de $11,70 \text{ \AA}$.

Cette phase pseudocubique type Cu_3Se_5 qui est analogue à la digénite Cu_{2-x}S par sa formule et sa structure et dont nous avons décrit la préparation et l'analyse offre un exemple de *réaction topochimique* entre le ClCu et SeH_2 . Et comme dans le cas du soufre, cette réaction topochimique est favorisée par les analogies structurales et paramétriques qui existent entre le chlorure cuivreux et Cu_3Se_5 .

Ici encore nous observons une certaine mobilité des atomes de cuivre, manifestée par la composition Cu_3Se_5 , en effet $4\text{Cu}_{1,6}\text{Se}$ remplace 4CuCl ce qui entraîne l'existence de lacunes dans certaines mailles. En fait, il y a pour certains atomes de cuivre dans Cu_3Se_5 une répartition statistique qui est en rapport avec la mobilité signalée ci-dessus. Cette mobilité est encore mise en évidence par l'évolution des produits obtenus. En effet, le sélénure de cuivre fait à 350° et qui correspond à la phase cubique pure se transforme en umangite, ainsi qu'en témoignent les clichés de rayons X (fig. 4, pl. hors texte I) effectués immédiatement et quatre mois après la préparation. L'umangite est orthorhombique et possède pour formule Cu_3Se_2 ou plus probablement selon certains auteurs $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$ (9).

En résumé nous avons établi que la séléniuration topochimique du chlorure cuivreux se fait bien à 350° .

Nous avons mis au point une méthode d'analyse satisfaisante et reproductible du sélénure obtenu et montré que sa composition n'est pas stœchiométrique.

Telluration.

Nous avons essayé d'appliquer le même principe de réactions topochimiques au tellure cuivreux par action de :



Nous pensions ici encore mettre en évidence un composé type Cu_{2-x}Te comme dans les sulfures et les sélénures. Les tellures de cuivre que l'on trouve dans la nature, moins nombreux que les sulfures, sont la weissite dont la formule approchée est Cu_2Te et la rickardite Cu_3Te_2 .

Dans une première série d'expériences l'hydrogène telluré était obtenu comme l'hydrogène sélénié en faisant passer un courant d'hydrogène sur du tellure métallique chauffé à 600°. Cependant le rendement de formation de l'hydrogène telluré qui est extrêmement faible (de l'ordre de 5 o/o) ne suffit pour réagir sur le chlorure cuivreux.

C'est pourquoi nous utilisons une autre méthode de préparation en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur la tellure d'aluminium Al_2Te_3 (1). Ce dernier est obtenu par aluminothermie; les poudres de tellure et d'aluminium bien mélangées sont enflammées par un ruban de magnésium. Toutefois pour obtenir un meilleur rendement nous remplaçons l'acide chlorhydrique par l'acide phosphorique PO_3H (2).

Nous faisons agir l'hydrogène telluré sur le chlorure cuivreux à des températures supérieures à 200°. Les résultats obtenus sont cependant nettement moins satisfaisants que lors des sulfurations et séléniurations. Ceci provient d'une part de ce que le rendement de la formation de l'hydrogène telluré est très bas, d'autre part l'hydrogène telluré se dissocie très facilement et en particulier aux températures où nous opérons. En effet, la décomposition de l'hydrogène telluré est presque complète à partir de 200°. Elle est accélérée par la température jusqu'à 600°; à partir de cette température d'après Ditte (3) la dissociation est limitée par le phénomène inverse.

Nous avons effectué une opération à 600°; à cette température le chlorure cuivreux est décomposé. Il ne reste que du cuivre dans la nacelle.

Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur les cristaux ayant subi la telluration à 200° laisse apparaître à côté des raies intenses du chlorure cuivreux des raies faibles de la phase weissite type Cu_{2-x}Te . Cette phase est pseudocubique. Nous lui trouvons pour paramètre 9,95 Å (K. Cu $\lambda = 1,5418$ Å) (ce qui correspond à peu près à la valeur trouvée lors des réactions cuivre-tellure par compression et dont nous parlerons dans la II^e partie).

Dans ces opérations de telluration du chlorure cuivreux, il apparaît par conséquent qu'une faible quantité de tellure cuivreux Cu_{2-x}Te et sur laquelle nous ne pouvons effectuer d'analyse. C'est pourquoi pour faciliter la réaction nous prenons un sel cuivreux dont le paramètre se rapproche davantage de celui de la weissite qui est 7,22 Å d'après Thompson (4). Nous avons choisi l'iodure cuivreux qui est cubique avec un paramètre absolu $a_0 = 6,04$ Å (5).

Nous essayons de recristalliser l'iodure cuivreux selon le même principe mais alors que le chlorure cuivreux en solution dans l'acide chlorhydrique cristallisait rapidement, il n'en est plus de même ici. L'iodure cuivreux est peu soluble dans l'acide iodhydrique. Toutefois nous obtenons de beaux cristaux en évaporant à l'étude à 120°

pendant 8 jours une solution d'acide iodhydrique contenant 10 o/o d'iodure cuivreux. Les cristaux sont très gros, ce sont des tétraèdres mesurant jusqu'à 5 mm.

Cependant les cristaux d'iodure cuivreux ne réagissent que faiblement en surface sous l'action de l'hydrogène telluré à 200°. Les clichés Debye-Scherrer des cristaux tellurés reproduisent intégralement le diagramme de l'iodure cuivreux, accompagné de quelques raies faibles qui représentent la weissite.

N'obtenant pas de meilleurs résultats avec l'iodure cuivreux nous reprenons le chlorure cuivreux mais en cristaux plus fins pour faciliter la réaction à l'intérieur des cristaux, de plus nous opérons à température ordinaire, ceci pour éviter au maximum la décomposition de l'hydrogène telluré. Le rendement de la réaction se trouve ainsi amélioré. Les cristaux sont recouverts d'une couche gris acier qui est la weissite ainsi qu'en témoigne un cliché Debye-Scherrer. Cependant que l'intérieur du cristal n'a pas réagi. Nous effectuons un diagramme type cristal tournant sur un de ces tétraèdres. Le diagramme nous donne les raies de poudres de la weissite avec un paramètre $a_0 = 10,10 \text{ \AA}$ alors que les strates formées par les taches correspondent au chlorure cuivreux.

Nous voyons donc qu'il se forme dans ces conditions qu'un seul tellure de cuivre qui est la weissite type Cu_{2-x}Te . Dans la sulfuration et la sélénuration nous obtenions des monocristaux se substituant en place aux cristaux de ClCu , cependant que dans la telluration il se forme des microcristaux non orientés. Mais le rendement de la réaction est nettement inférieur aux réactions de sulfuration et de sélénuration. Ceci d'une part parce que la chaleur de formation du tellure cuivreux est nettement plus faible que celle des sulfures et sélénures et d'autre part que l'hydrogène telluré se dissocie plus facilement que l'hydrogène sélénié et l'hydrogène sulfuré.

DEUXIÈME PARTIE

RÉACTION ENTRE PHASES SOLIDES

Généralités. Techniques.

A côté des réactions topochimiques entre une phase solide et une phase gazeuse, nous avons effectué des expériences de sulfuration mais entre phases solides. Pour cela nous prenons un mélange de poudres des différents constituants et les comprimons soit à froid soit

à température élevée. Avant d'examiner successivement les réactions cuivre-soufre, cuivre-sélénium et cuivre-tellure nous dirons quelques mots sur la nature des poudres, le principe de la réaction et l'appareillage utilisé.

I. — **Nature des poudres utilisées.** — Dans ces réactions les modes de préparation des poudres et par le fait même les propriétés chimiques et physico-chimiques qui en résultent sont très importantes. Il existe pour la préparation de ces poudres différents procédés soit mécaniques, soit physico-chimiques que nous ne détaillerons pas mais qui fournissent des poudres variant entre elles par leur régularité granulométrique, la grosseur et la forme des particules.

Le soufre, le sélénium et le tellure sont plus mous et s'obtiennent par simple broyage mécanique. Nous avons essayé plusieurs méthodes de préparation des poudres de cuivre :

1° En chauffant un mélange de $\text{CuCl}_2 + \text{Co}_2\text{Na}_2 + \text{ClNH}_4$ au rouge à 800° environ. On agite, laisse refroidir et on reprend par l'eau (Wöhler et Liebig) (1). On obtient ainsi du cuivre pur mais les particules font $0,7 \text{ mm}$. ce qui est trop gros.

2° En utilisant par voie humide la réduction des sels de cuivre par le glucose (Stolba) (2). On prend un sel de cuivre auquel on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour dissoudre le précipité formé au début de l'addition, ainsi qu'une solution de glucose et de potasse. On porte le tout à l'ébullition. On obtient ainsi de l'oxyde Cu_2O en poudre fine que l'on peut facilement réduire par la suite. La grosseur des grains se situe entre 3 et 10μ .

3° Par déplacement du cuivre dans une solution de SO_4Cu au moyen d'un bâtonnet de zinc. Il se dépose une quantité de cuivre contenant du Cu_2O . Mais la grosseur des grains varie suivant qu'on opère en solution neutre ou en solution acide. On obtient ainsi :

en solution neutre entre 10μ et 60μ

en solution acide entre 3μ et 36μ .

Il nous a paru finalement plus commode de prendre du cuivre électrolytique pulvérulent provenant d'une même préparation pour disposer ainsi d'une réserve importante toujours de même qualité pour toutes nos expériences. Nous en précisons plus loin les caractéristiques.

En particulier nous avons mesuré la grosseur des grains au microscope, l'application de la méthode de Stokes donnant des résultats peu précis ($10\text{-}20 \text{ o/o}$), ceci sans doute parce que les particules ne sont pas sphériques.

II. — **Nature de la réaction.** — Les poudres sont intimement mélangées dans les proportions que l'on s'est fixées puis soumises à une compression unilatérale. La compression est la phase essentielle dans

ces réactions, c'est d'elle que dépendent en partie les avantages de la métallurgie des poudres. En effet, d'après Kieffer et Hotop (3), grâce à la compression :

1° La surface de contact des diverses particules en présence est considérablement augmentée.

2° Le frottement des grains résultant de la compression fait disparaître les pellicules de gaz et d'oxydes pouvant exister à la surface des particules.

3° La compression provoque sans doute une élévation de température de courte durée en certains points ce qui favorise la réaction ainsi que la diffusion des atomes de cuivre.

Pour que la pression soit aussi homogène que possible on ne peut opérer que sur des faibles quantités, c'est ainsi qu'à partir d'un centimètre d'épaisseur il existe déjà des différences de pression aux différents points de la pastille. En pratique on ne dépasse pas l'unité pour le rapport de la hauteur de la pastille au diamètre.

Dans nos essais la dimension moyenne des pastilles a été de 1 cm. de diamètre et 5 mm. d'épaisseur. D'ailleurs, il arrive souvent qu'on introduise un additif tel l'eau, l'alcool, la glycérine, etc... qui facilitent le glissement des particules et par là rendent la compression plus homogène. Nous n'avons pu ajouter aucun lubrifiant pour rester dans le domaine des réactions entre solides en absence de phase liquide. Mais en règle générale on peut dire que les propriétés physiques ainsi que le rendement de la réaction augmentent avec la pression.

Dans ces réactions le facteur pression est le plus influent. Spring (4) démontra déjà en 1884 que seule la pression agissait sur les réactions chimiques entre les poudres comprimées et non la chaleur dégagée par suite du frottement des grains. Cette quantité de chaleur ainsi que Spring l'a calculée et mesurée est minime et par conséquent négligeable sauf aux bords de la pastille où celle-ci se trouve en contact avec l'acier du moule. C'est probablement pour cette raison que nous avons observé un meilleur rendement sur les bords de la pastille et sur une épaisseur d'environ 0,2 mm.

Après la compression vient le frittage proprement dit, qui consiste à recuire les pastilles à une certaine température. Ceci augmente d'une part la diffusion des particules et d'autre part favorise la soudure des différentes particules. De plus ce recuit agrandit la dimension des particules. Le frittage se fait souvent en atmosphère inerte. Dans nos expériences nous n'avons que rarement fait subir un recuit à nos échantillons et ce pour conserver certaines phases stables à température ordinaire et pour maintenir toute sa valeur au paramètre pression.

Nous avons préféré dans certains cas opérer par compression à chaud, car la compression à chaud possédant à la fois les avantages

de la pression et ceux du frittage, renforce considérablement les propriétés physiques et facilite notamment la diffusion. Pour cela nous chauffons la poudre au moyen d'un four électrique qui entoure le moule ainsi que le montre la figure n° 5 et maintenons le chauffage tant que dure la compression.

III. — Appareillage. — Le moule est en acier spécial, type acier au Silicium-Manganèse que les aciéries de Longwy ont bien voulu mettre à notre disposition. Le problème des aciers est très délicat car il s'agit de trouver un acier résistant à des pressions très élevées allant

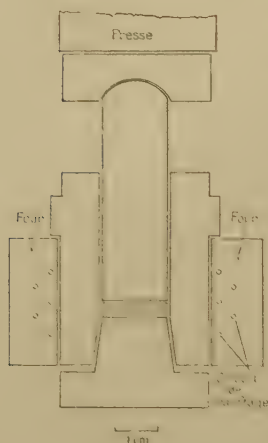


Fig. 5.

jusqu'à 25 tonnes/cm² et ce à température élevée. Par ailleurs, l'épaisseur du moule est limitée pour faciliter une bonne conductibilité de la chaleur. De plus, le piston qui ne dépasse guère 1 cm. de diamètre doit supporter ces pressions sans plier. Il est arrondi à la partie supérieure pour rectifier un mauvais centrage du moule sous la presse. Le petit piston est légèrement conique ce qui permet de le retirer facilement après compression et facilitera ainsi le dégagement de la pastille. La pression est appliquée au moyen d'une presse hydraulique dont la pression est vérifiée avec des crushers étalonnés en cuivre et acier. De plus, il s'agit d'une presse très étanche qui nous permettait de maintenir une pression donnée durant 8 jours sans variation. Nous étudierons

successivement les trois sortes de réactions ainsi que les propriétés des corps obtenus.

Cuivre-Soufre.

Dans ces expériences nous avons repris les travaux de Spring (1) concernant les réactions entre solides sous pression. Nous avons essayé de préciser la ou les phases obtenues lors des compressions des poudres de cuivre et de soufre.

Pour ces essais nous utilisons l'appareillage que nous venons de décrire. Quant aux poudres utilisées elles ne dépassent pas 50 μ pour le cuivre et 20 μ pour le soufre. On les mélange intimement dans les proportions Cu₉S₅ ce qui représente la composition de la phase Cu₉S₅ (digénite) et correspond ainsi aux composés non stœchiométriques obtenus par réaction en milieu aqueux (2) et par réactions

topochimiques. De plus, ces proportions nous rapprochent de la chalcosine Cu_2S .

A ce sujet, nous signalerons que la digénite est souvent associée à la chalcosine. Ainsi nous avons pu vérifier, aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, cette association dans un échantillon de chalcosine de Redruth qui est réputée pure. De même nous avons remarqué la présence d'une petite quantité de chalcosine Cu_2S dans la digénite préparée par voie humide à température ordinaire.

Pour exposer ces expériences nous examinerons successivement :

1° Les compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduite avant chaque opération.

2° Les compressions avec du cuivre fraîchement réduit.

3° Les compressions avec du cuivre ayant subi des réductions et oxydations successives.

4° Le frittage.

1° *Compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduite avant chaque opération.* — Dans cette série d'expériences la poudre de cuivre était légèrement oxydée en surface. Nous avons opéré à des pressions allant de 1 000 à 10 000 kg./cm^2 et à température ordinaire.

L'influence de la pression et de la durée de pression au delà d'une certaine limite n'est pas très grande ici (3). C'est ainsi que le résultat d'une compression d'un mélange de soufre et de cuivre sous 2 000 kg./cm^2 pendant 15 jours et sous 10 000 kg./cm^2 pendant 20 minutes n'est guère différent de ce qu'on obtient après une compression sous 2 000 kg./cm^2 pendant 1 heure. C'est pourquoi nous avons opéré surtout aux faibles pressions.

Par compression unilatérale nous avons préparé des pastilles.

1° Sous une pression de 5 700 kg./cm^2 maintenue arbitrairement pendant 15 minutes.

2° Sous une pression de 1 600 kg./cm^2 maintenue arbitrairement pendant 24 heures.

Sous une pression de 1 600 kg./cm^2 maintenue arbitrairement pendant 7 jours.

A la surface des pastilles 75 o/o des constituants ont réagi. Les pastilles ainsi obtenues sont polies et examinées au microscope métallographique (4) : nous y distinguons une phase gris clair dominante ainsi que des plages cuivre et de soufre non combinés. Cette phase gris clair semble posséder au microscope les caractéristiques de la chalcosine.

Pour examiner cette substance aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, les pastilles sont traitées par l'ammoniaque diluée pour éliminer le cuivre, ce qui les désagrège ; après quoi le sulfure

de carbone élimine le soufre en excès. On lave la pastille à l'alcool, à l'eau, et on dessèche sous vide (1 mm.). Les diagrammes Debye ainsi obtenus sont analogues à celui de la chalcosine de Bristol (Connecticut) qui passe pour très pure. Dans ces essais il se forme donc un seul sulfure de cuivre qui correspond à Cu_2S et dont la structure est celle de la *chalcosine orthorhombique* de basse température (low chalcocite) (5).

2° Compression avec du cuivre fraîchement réduit. — Au cours de ces quelques essais nous avons remarqué que la poudre de cuivre réservée à ces expériences s'altérerait rapidement et se recouvrirait d'une pellicule d'oxyde cuivreux. Nous avons par conséquent réduit le cuivre à 300° sous un courant d'hydrogène avant chaque compression. Nous opérons cette fois à différentes températures et de plus nous faisons varier les proportions des poudres en présence. C'est ainsi que nous essayons les compositions Cu_9S_5 , Cu_9S_7 , Cu_9S_9 . Pour les essais à température élevée nous chauffons le moule et la poudre à la température fixée et nous comprimons ensuite.

Nous observons une amélioration dans le rendement de la réaction par suite de la réduction avant chaque compression, et la diffusion des atomes de cuivre est meilleure. Les proportions de cuivre non combiné vont en diminuant lorsqu'on passe à température ordinaire de Cu_9S_5 à Cu_9S_9 . On n'observe plus de cuivre au microscope pour Cu_9S_9 et la phase dominante obtenue semble être de la chalcosine.

Nous avons essayé de déterminer directement au spectrographe Müller la phase obtenue en exposant entièrement une surface polie de la pastille, aux rayons X sous incidence rasante. Les clichés qui ne sont pas toujours très nets, nous permettent néanmoins de conclure à la présence d'une phase cubique qui serait du type de la *digénite* Cu_9S_5 .

A 95° on obtient de la digénite, de plus la diffusion est meilleure et la réaction nettement plus complète. Ceci provient de ce qu'à cette température nous opérons au voisinage du point de transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique. Le changement de volume qui accompagne cette transformation favorisera la réaction, le soufre monoclinique étant moins dense que le soufre orthorhombique. Mais par suite de la compression le point de transformation s'élève et nous revenons dans le domaine soufre orthorhombique. En effet, pour une pression de 1 000 kg. cm^2 d'après le diagramme de Tammann (6) le point de transformation se situe à 135°.

Nous avons fait quelques essais à cette température (135°). Nous obtenons de la digénite. Les pastilles ainsi formées sont homogènes mais il ne semble pas que la réaction soit meilleure qu'à 95°. Ceci sans doute parce que à 95° nous atteignons le point de transforma-

tion avant de faire la compression. A cette température les constituants réagissent mieux par suite du désordre dû au changement de réseau cristallin et aussi par suite du changement de volume provenant de la transformation, de plus la pression accentue encore le rendement de la réaction.

A 150° et pour une pression de $1\,000\text{ kg./cm}^2$ les pastilles sont plus homogènes et aussi plus dures, mais la diffusion et le rendement de la réaction ne sont pas meilleurs qu'à 95° . Le sulfure obtenu est un mélange de chalcosine orthorhombique et de digénite avec *prédominance de chalcosine*. Dans ces essais le soufre se liquéfie à cette température de 150° et se rassemble dans les lacunes, il se solidifie lors de la compression et reste en somme « en petits paquets ». Ce qui fait que chaque grain de cuivre sera comprimé contre un bloc de soufre qui sera souvent beaucoup plus volumineux. Il faudrait alors pour que la réaction soit complète faire subir un recuit à la pastille ainsi obtenue à une température supérieure au point de fusion du soufre.

3° Réductions successives. — Il arrive que la réactivité de certains produits augmente lorsqu'ils ont subi plusieurs réductions-oxydations successives. Nous avons essayé ceci avec le cuivre. Une poudre de cuivre possédant les mêmes caractéristiques que précédemment est réduite à 300° dans un courant d'hydrogène, après quoi on l'oxyde à l'air libre à cette température, puis on la réduit et l'oxyde à nouveau, on répète ces opérations 6 fois. Après la sixième réduction le cuivre est comprimé avec le soufre dans les mêmes conditions que précédemment. La pastille ainsi obtenue est très dure, l'ammoniaque ne la désagrége pas. Mais il ne semble pas que le rendement de la réaction soit supérieur.

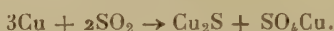
Nous avons remarqué au cours de ces réductions successives que le cuivre en poudre devenait beaucoup plus compact. La poudre s'était agglomérée et nécessitait un broyage. Le cuivre ainsi traité subissait une légère dilatation de son paramètre absolu ($a_0 = 3,65\text{ \AA}$).

4° Frittage. — Une pastille comprimée dans les proportions Cu_3S_2 sous $1\,000\text{ kg./cm}^2$ pendant une heure et à température ordinaire est mise au four à 225° pendant 2 heures à l'air. La pastille s'enflamme immédiatement, le soufre non combiné brûle avec une flamme bleue et en dégageant de l'anhydride sulfureux SO_2 . La pastille est devenue très compacte et très homogène. Elle a subi un retrait d'environ 25 o/o. Au microscope on n'aperçoit plus de cuivre non combiné, il ne reste plus qu'une seule phase homogène qui ressemble à la chalcosine naturelle. L'anhydride sulfureux dégagé réagit sur le cuivre non combiné pour former du Cu_2S .

Un cliché de poudres confirme la présence de la *chalcosine*, cependant il s'agit ici de la *phase hexagonale* de haute température. Pour

confirmer ceci nous avons comprimé le sulfure obtenu par sulfuration topochemique à 800° sous $7\,000\text{ kg./cm}^2$ pendant une heure et à température ordinaire. Nous obtenons une pastille homogène qui examinée aux rayons X fait apparaître la phase hexagonale de haute température avec une maille légèrement contractée $a_0 = 3,85$, $c_0 = 6,60\text{ \AA}$. Le diagramme obtenu est identique au précédent. La pression conserve par conséquent cette phase hexagonale.

Nous rencontrerons encore cette phase dans les réactions à l'état solide du soufre et du cuivre. Ainsi lorsque nous broyons énergiquement du soufre très fin (inférieur à $3\text{ }\mu$) avec de la poudre de cuivre dans les proportions $9\text{Cu}5\text{S}$, le soufre s'enflamme et il se produit de la chalcosine Cu_2S . Nous avons la réaction :



Nous vérifions la présence de SO_4Cu que nous éliminons par dissolution dans l'eau. La phase qui subsiste est de la chalcosine. Les rayons X montrent qu'il s'agit de la phase hexagonale.

Par contre, si nous ajoutons une faible quantité d'eau en mélange des poudres de cuivre et soufre et que nous chauffons l'ensemble durant 4 à 5 secondes, le soufre s'enflamme encore pour former cette fois un mélange de digénite et de chalcosine hexagonale. La poudre de cuivre utilisée dans ce cas était évidemment fraîchement réduite avant chaque opération.

Il semble donc que seule la phase hexagonale apparaît lorsqu'il y a combustion sauf lorsque celle-ci a lieu en présence d'une trace d'eau qui provoque la formation d'un mélange de digénite et de chalcosine hexagonale.

Dans ce chapitre nous avons exposé la diversité des conditions expérimentales de réactions entre solides qui conduisent soit à une phase unique soit à un mélange des phases chalcosine orthorhombique, chalcosine hexagonale, digénite. Les faits les plus frappants sont ceux qui caractérisent la digénite et qui sont à rattacher très probablement à la mobilité statistique du cuivre qu'elle contient. La phase digénite formée dans des conditions de contrainte et de température ne paraît pouvoir persister qu'en présence de chalcosine avec laquelle elle s'associe.

En résumé au cours de ces expériences qui portent sur 50 compressions nous remarquons que :

1° Les compressions effectuées avec de la poudre de cuivre non fraîchement réduit avant chaque opération forment de la chalcosine orthorhombique.

2° Avec de la poudre de cuivre fraîchement réduit nous obtenons :

Température ordinaire : digénite,

95° : digénite,

150° : mélange *chalcosine* orthorhombique et digénite.

3° Les réductions et oxydations successives n'améliorent pas le rendement des réactions de sulfuration.

4° La phase *chalcosine* hexagonale de haute température s'obtient par frittage et combustion et aussi par broyage à sec des poudres de cuivre et de soufre finement pulvérisé et combustion.

Cuivre-Sélénium.

Les résultats positifs obtenus lors des réactions cuivre-soufre nous ont conduit à étudier les cas des réactions du cuivre et du sélénium à l'état solide. Les conditions de compression restent les mêmes que dans le cas des opérations du système cuivre-soufre, c'est-à-dire même moule et compression unilatérale.

Nous avons utilisé de la poudre de cuivre dont la grosseur moyenne des grains est de 50 μ et comme précédemment, pour que la réaction soit aussi complète que possible, nous avons réduit le cuivre avant chaque opération. Quant au sélénium utilisé il est chimiquement pur et la grosseur moyenne des grains ne dépasse pas 10 μ . Contrairement au sélénium utilisé lors des réactions topochimiques celui-ci est cristallisé; un diagramme Debye-Scherrer nous donne pour paramètres

$$c_0 = 5,01$$

$$a_0 = 4,24$$

ce qui par rapport aux valeurs du sélénium dans la littérature : $a_0 = 4,34$ $c_0 = 4,91$ correspond à une dilatation de l'axe c_0 et une contraction de a_0 .

Les deux poudres sont intimement mélangées dans les proportions Cu_9Se_5 ce qui d'une part correspond à la composition des séléniures obtenus par réactions topochimiques (Cu_8Se_5 — $\text{Cu}_{9,6}\text{Se}_5$) et d'autre part fait apparaître un rapprochement avec la formule des composés non stœchiométriques tels que les sulfures Cu_{2-x}S .

Nous avons effectué plusieurs compressions (1) en faisant varier la pression entre 350 kg./cm² et 17 500 kg./cm². De plus ces essais ont eu lieu à température ordinaire, à 170° et 250°. Pour les opérations faites à température élevée nous avons procédé de la même façon que lors des réactions cuivre-soufre, c'est-à-dire légère compression de 100 kg./cm² puis l'on chauffe le moule à la température que l'on s'est proposé d'atteindre et on applique la fusion élevée.

Il apparaît de suite que le rendement de la réaction est supérieur à celui de la réaction cuivre-soufre. La réaction cuivre-sélénium est presque complète à l'intérieur de la pastille, du moins pour les pressions élevées; par contre elle est nettement moins complète à la surface de la pastille qui est en contact lors de la compression avec le piston en acier du moule. C'est ainsi qu'à la surface de la pastille, l'on remarque encore des plages de cuivre non combiné qui vont en diminuant lorsqu'on passe des essais de température ordinaire à ceux de 170° et 250°. Par contre ces plages de cuivre non combiné disparaissent à l'intérieur de la pastille du moins pour les pressions et températures élevées.

Mlle Mathieu-Sicaud a bien voulu photographier au microscope électronique sous forme de réplique la surface d'une pastille de sélénium comprimé pendant 7 jours à 10 tonnes. Ces clichés figure 6 montrent tout d'abord l'homogénéité de ces pastilles et permettent en certains endroits de reconnaître des formes cristallines rectangulaires. Il s'agit surtout ici d'une homogénéité de grains nettement mise en évidence lorsque nous considérons la dimension des particules au départ de la réaction (cuivre $< 20 \mu$, sélénium $< 10 \mu$) et dont il ne reste plus de trace sur la photographie.

C'est ainsi qu'à 10 tonnes/cm², 250° et pour une durée de 3 heures on n'observe au microscope qu'une seule phase à l'intérieur des pastilles, le produit obtenu est gris acier. Un cliché de rayons X de cette substance nous confirme l'observation faite au microscope, il ne s'agit que d'une seule plage, elle est cubique à faces centrées avec : $a_0 = 5,72 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}_{\alpha}\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), ce qui correspond à la valeur de Earley $a_0 = 5,72 \text{ \AA}$ (2).

Nous reproduisons ici les raies du cliché :

Intensité	θ	d_{pqr}	pqr
0,8	13°25'	3 31 ₂	111
0,3	15°34'	2 866	200
1	22°16'	2 028	220
0,7	26°24'	1 729	311
0,6	32°26'	1 433	400
0,6	35°42'	1 317	331
0,7	40°59'	1 172	422
0,5	44°04'	1 105	333
0,5	49°14'	1 015	440
0,5	52°19'	0 971	531
0,5	57°49'	0 908	620

Nous n'avons pu faire l'analyse complète de cette substance, l'élimination du cuivre et du sélénium non combinés étant difficile. Mais les analogies structurales du sélénure ainsi obtenu et du composé

non stœchiométrique Cu_{2-x}Se décrit et analysé lors des réactions topochimiques du cuivre et du sélénium sont telles que nous admettons qu'il s'agit ici de la même phase, c'est-à-dire type Cu_{2-x}Se (berzélianite).

Par contre, un essai effectué dans les mêmes conditions mais à température ordinaire donne un résultat différent. Un cliché Debye-Scherrer de la partie intérieure de la pastille nous montre une phase prédominante Cu_{2-x}Se identique à celle obtenue à 250° . Mais de plus, il apparaît quelques raies très faibles d'umangite dont la formule varie selon les auteurs (2) entre Cu_3Se_2 et $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$ et qui est orthorhombique. Nous lui trouvons pour paramètres :

$$a_0 = 4,24 \text{ \AA} \quad b_0 = 6,38 \text{ \AA} \quad c_0 = 12,44 \text{ \AA} \quad (\text{K}_\alpha\text{Cu}\lambda = 1,541 \text{ \AA}).$$

Ces valeurs sont en accord avec les paramètres indiqués par Earley et qui sont :

$$a_0 = 4,27 \text{ \AA} \quad b_0 = 6,39 \text{ \AA} \quad c_0 = 12,44 \text{ \AA}.$$

A 1400 kg./cm^2 et à température ordinaire nous obtenons un mélange d'umangite et de berzélianite mais avec un net excès d'umangite.

Aux basses pressions, c'est-à-dire inférieures à 1400 kg./cm^2 il n'apparaît plus que de l'umangite, mais en très faible quantité et cette phase est tellement masquée par le cuivre et le sélénium non combinés que nous avons été amenés à traiter les fragments de la pastille par l'ammoniaque pour éliminer le cuivre en excès de façon à concentrer le sélénure formé et à obtenir son diagramme de poudres.

On aurait tendance à croire que le cuivre dissous dans l'ammoniaque réagit avec le sélénium non combiné pour former l'umangite. Cependant il n'en est rien car nous avons constaté que les poudres de sélénium et de cuivre en proportion Cu_3S_2 laissées en suspension dans l'ammoniaque pendant 24 heures formaient surtout de la berzélianite.

Comme pour les sulfures nous avons fait varier les proportions cuivre-soufre des poudres en présence et examiné les résultats obtenus. C'est ainsi que pour un mélange de Cu_3Se_2 qui correspond approximativement à la composition de l'umangite, nous obtenons un mélange de berzélianite et d'umangite avec prédominance de berzélianite sauf pour les faibles pressions où l'umangite est en excès.

Nous avons résumé l'ensemble des résultats dans le tableau ci-après, les différentes phases ont été examinées successivement au microscope métallographique et aux rayons X sous forme de diagrammes des poudres.

Pression par cm^2 en kg.	Durée	Tempé- rature	Couleur des grains ou des plages	Phases en présence (les phases dominantes sont soulignées>)
Composition des poudres : Cu_3Se_6				
350	1 heure	ord.	bleu à reflets pourpres (grains disséminés)	<u>Cu</u> + <u>Se</u> + traces d'u- mangite.
600	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
1 000	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
1 300	<i>id.</i>	<i>id.</i>	bleu gris (plages)	<i>id.</i>
1 400	<i>id.</i>	<i>id.</i>	gris violacé (<i>id.</i>)	<i>berzélianite</i> umangite.
10 000	<i>id.</i>	<i>id.</i>	gris acier (<i>id.</i>)	<i>berzélianite</i> umangite.
17 000	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>
10 000	<i>id.</i>	170°	<i>id.</i>	<i>berzélianite</i> .
10 000	3 heures	250°	gris acier homogène (masse)	<i>berzélianite</i> .
7 000	7 jours	ord.	gris acier	<i>berzélianite</i> + u- man- gite.
Composition des poudres : Cu_3Se_2				
3 500	1 heure	ord.	gris violacé	<i>berzélianite</i> umangite.
7 000	24 heures	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>berzélianite</i> umangite.
14 000	1 heure	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>berzélianite</i> umangite.

D'après le tableau nous remarquons que pour les fortes pressions nous obtenons de la *berzélianite* type Cu_{2-r}Se , aux faibles pressions

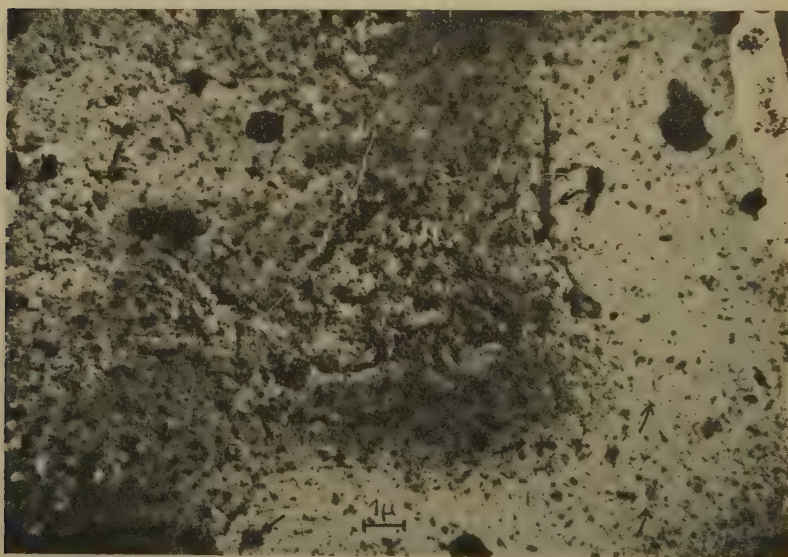


Fig. 6.

de l'umangite $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$, contrairement aux résultats observés lors des expériences cuivre-soufre qui n'ont permis d'obtenir qu'une seule phase.

Cuivre-Tellure.

Après les sélénures et les sulfures nous avons étudié les réactions cuivre-tellure par compression des poudres. Nous utilisons le même appareillage et les mêmes conditions de compression que précédemment. Le cuivre utilisé possède toujours les mêmes caractéristiques (grosesse de grain inférieure à $50\ \mu$). Il est fraîchement réduit avant chaque compression. Le tellure dont le degré de pureté n'est que 99 o/o, est très fin (grosesse moyenne des grains : $10\ \mu$). Nous mélangeons les poudres dans le rapport 9Cu5Te ce qui nous place dans les conditions analogues à celles des réactions cuivre-soufre et cuivre-sélénium.

Le cuivre et le tellure réagissent ensemble (1), mais en comparant les résultats observés avec les sulfures et sélénures obtenus dans les mêmes conditions, nous remarquons que la réaction est nettement moins complète. C'est ainsi que le début de la réaction n'a lieu que pour une pression 10 fois supérieure à celle du début de réaction des sélénures et des sulfures ($350\ \text{kg./cm}^2$ pour les sélénures et $3500\ \text{kg./cm}^2$ pour les tellures). Ceci est d'ailleurs normal si nous nous rapportons aux différentes chaleurs de formation, celle du tellure cuivreux est nettement inférieure à celle des sulfures et sélénures correspondants.



Après examen des différentes pastilles au microscope en lumière polarisée et réfléchiée et aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, nous pouvons conclure à la présence de 4 phases bien distinctes qui sont : le cuivre et le tellure non combinés, une phase gris-bleu type *weissite* Cu_{2-x}Te et une phase rouge violacée type *rickardite* $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$. Mais alors que dans les compressions du sélénium et du cuivre il nous était possible de séparer les divers domaines de formations des différentes phases (c'est ainsi que nous obtenions de la berzélianite Cu_{2-x}Se aux fortes pressions et de l'umangite $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$ aux faibles pressions), il n'en est plus de même ici. Les quatre phases obtenues sont intimement mélangées et il en est toujours ainsi à température ordinaire quelle que soit la pression exercée (entre $3500\ \text{kg./cm}^2$ et $17\ 500\ \text{kg./cm}^2$).

Seul un essai effectué à 250° sous 20 tonnes nous révèle une phase pure qui est de la *weissite* type Cu_{2-x}Te . Malheureusement ici encore il ne nous est pas possible de faire l'analyse de la substance, l'élimination complète du cuivre et du tellure non combiné étant impossible.

Les analogies observées aux rayons X avec la phase décrite par Thomson (2) nous permettent cependant de conclure à la présence d'une telle phase. Nous reproduisons ici les raies du cliché de cet essai (fig. 9, pl. hors texte II).

Intensité	θ	d_{pqr}	Intensité	θ	d_{pqr}
0,4	12°28'	3.57	0,2	28°47'	1.60 ₃
0,4	14°03'	3.17	0,2	30°10'	1.53
0,1	13°36'	2.70	0,5	32°26'	1.43 ₈
0,3	17°50'	2.52	0,1	34°36'	1.35 ₉
0,3	19°54'	2.26 ₅	0,2	35°15'	1.33 ₇
0,3	21°	2.15	0,2	37°13'	1.27 ₅
1	21°53'	2.07	0,1	39°29'	1.21 ₂
0,9	22°49'	1.98 ₉	0,5	40°34'	1.18
0,5	25°26'	1.79	0,4	42°29'	1.14
0,3	26°13'	1.74 ₇			

Cette phase est pseudocubique, probablement orthorhombique. Nous lui trouvons pour paramètres de la maille apparente $a_0 = 10,06 \text{ \AA}$ ($K\alpha\text{Cu}\lambda = 1541,8 \text{ \AA}$) c'est-à-dire à très peu près $\sqrt{2}$ fois, le paramètre $a = 7,22 \text{ kX}$ indiqué par Thomson et qui est le double du paramètre du cuivre pur.

Quant à la rickardite dont la formule est selon les auteurs Cu_3Te_2 ou $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ elle est quadratique avec pour paramètres :

$$a_0 = 3,96 \text{ \AA} \quad c_0 = 6,07 \text{ \AA}$$

ce qui correspond avec ceux déterminés par Peacock et qui sont :

$$a_0 = 3,97 \text{ \AA} \quad c_0 = 6,11 \text{ \AA} (3).$$

Le tellure non combiné et dont les raies caractéristiques apparaissent sur les clichés de poudre effectués avec les pastilles préparées à température ordinaire, possède des paramètres variant avec la pression exercée. Le réseau de tellure subit une contraction qui va en augmentant avec la pression, c'est ainsi que le paramètre a_0 passe de $4,46 \text{ \AA}$ (qui correspond à la valeur de a_0 du tellure normal) à $4,36 \text{ \AA}$ pour une pression de 17500 kg./cm^2 . Une compression de 17500 kg./cm^2 pendant 8 heures effectuée avec du tellure pur nous fait apparaître un paramètre a_0 de $4,33 \text{ \AA}$.

Mais nous remarquons parfois selon les expériences le réseau du tellure dilaté, ce qui coïnciderait avec les observations de Winkler (4) d'après lesquelles le coefficient de compressibilité du tellure est négatif lorsque la compression se fait parallèlement à l'axe c et

positif lorsque la compression est normale à l'axe *c*. Le coefficient de dilatation thermique suit d'ailleurs la même règle.

Nous pensons qu'un échauffement éventuel provenant de l'application trop brutale de la pression pourrait influencer la nature du produit obtenu ; c'est pourquoi nous faisons un essai de 17 500 kg./cm² pendant 8 heures à température ordinaire et ce en augmentant graduellement la pression.

Cette pression finale est atteinte par paliers successifs égaux à 700 kg./cm² toutes les 15 minutes au bout de 6 heures après quoi cette pression finale est maintenue pendant deux heures. Nous obtenons ainsi un mélange de weissite et de rickardite, ce qui comparé à l'essai fait dans les mêmes conditions mais en appliquant la pression en une seule fois nous montre que le résultat de la compression est indépendant de la vitesse d'application de la pression.

Nous résumons les principaux résultats de 30 compressions sous forme de tableau comparatif.

Pression par cm ² (kg.)	Durée heures	Température	Phases en présence (les phases dominantes sont soulignées)
3 500	8	ordinaire	<i>Cu + Te</i> + traces de weissite.
»	48	»	<i>Cu + Te</i> + traces de weissite.
10 000	1	»	<i>Cu + Te</i> + weissite + rickardite probable.
»	48	»	<i>Cu + Te</i> + weissite + rickardite.
17 500	8	»	Weissite + rickardite + <i>Cu</i> + traces <i>Te</i> .
3 500	8	150°	<i>Cu + Te</i> + traces de weissite et de rickardite.
»	48	»	<i>weissite + rickardite + Cu</i> + traces <i>Te</i> .
10 000	1	»	<i>weissite + rickardite + traces Cu</i> et <i>Te</i> .
17 500	1	»	<i>weissite + rickardite + Cu ? Te ?</i>
»	48	»	<i>weissite, Cu ?</i>
3 500	1	250°	<i>weissite</i> + traces <i>Cu</i> et <i>Te</i> .
14 500	4	»	<i>weissite</i> + traces <i>Cu</i> .
17 500	par paliers successifs de 700 kg. toutes les 15 minutes	ordinaire	<i>weissite + rickardite + Cu + traces Te</i> .

D'après ce tableau nous voyons que la phase $Cu_{2-x}Te$ apparaît toujours quelles que soient les conditions de formation et qu'à 150° nous trouvons toujours de la weissite.

La durée de compression au cours même des expériences est aussi

influyente. C'est ainsi qu'un essai effectué sous 17 500 kg. pendant 8 jours à température ordinaire nous donne uniquement de la weissite avec des traces de cuivre alors qu'un même essai fait dans les mêmes conditions mais pendant 8 heures nous donnait un mélange de weissite et de rickardite. Il s'ensuit que la nature des phases obtenues par compression des poudres de cuivre et de tellure dépend non seulement de la pression et de la température comme dans le cas de Se et de Cu mais aussi de la durée de la compression.

TROISIÈME PARTIE

REMARQUES SUR LA MOBILITÉ DU CUIVRE

Au cours de ces expériences nous avons remarqué qu'il y a souvent une certaine variation de la teneur en cuivre pour une phase cristallisée d'un type donné; aussi nous a-t-il paru intéressant de relever le cas où nous avons pu mettre cette mobilité du cuivre en évidence.

Nous verrons ainsi successivement :

- 1° Le polissage,
- 2° Les réactions de diffusion du cuivre dans le soufre,
- 3° Vieillissement des échantillons.

1° *Le polissage.* — Le polissage des échantillons de chalcosine ou de covelline naturelle se fait la plupart du temps sur drap humide. Ces deux minéraux sont trop mous pour être polis à sec.

Dans le cas des pastilles de sulfure de cuivre obtenues par compression il n'en est plus de même. Ces pastilles ne peuvent être polies qu'à sec. En effet, lorsque nous les polissons avec par exemple de l'émeri sur un drap humide ces pastilles s'effritent, s'échauffent considérablement et tombent en poussière. Cet échauffement est accompagné d'un dégagement de vapeur d'eau.

Nous avons essayé de déterminer les causes de cet échauffement, ainsi que les produits obtenus.

Nous avons tout d'abord constaté que cet échauffement ne se produisait pas :

1° Dans le cas des pastilles préparées à 150° et qui contiennent de la chalcosine orthorhombique.

2° Dans le cas des pastilles faites avec de la poudre de cuivre non réduite avant la compression et qui contiennent aussi de la chalcosine orthorhombique en prédominance.

Partant de cette dernière observation nous pensions attribuer cet échauffement à une éventuelle action de l'hydrogène adsorbé par le cuivre. Pour chasser l'hydrogène restant, nous abaissons d'une part au minimum la durée de réduction sous courant d'hydrogène après quoi nous faisons passer sur le cuivre réduit dans un cas de l'azote privé d'oxygène, dans l'autre cas un courant de gaz carbonique durant toute une nuit. Dans les deux cas les pastilles s'échauffent au polissage. Il ne semble donc pas que l'hydrogène soit la cause essentielle de ce phénomène.

Pour constater l'influence de l'eau nous avons poli une pastille fraîchement préparée, sur drap mais en présence de glycérine. La pastille ne s'échauffe pas. Par contre, le même échantillon poli en présence d'eau immédiatement après polissage à la glycérine s'échauffe et s'effrite. Nous constatons le même résultat avec une pastille polie en présence de glycol d'abord et avec de l'eau ensuite.

L'eau est donc la cause principale de ce phénomène qui est en tous points analogue au volcan de Lémery utilisé pour le soufre et le fer.

Nous effectuons un cliché de poudres de la substance restante des pastilles, il s'agit de la *covelline*. De plus, les plages roses de la pastille qui étaient du cuivre non combiné ont disparu et l'ensemble est devenu brun foncé avec des plages sombres. Ces plages représentent la covelline et le reste de l'oxyde cuivreux.

Cet échauffement transforme par conséquent ce qui était de la digénite en covelline. Ce passage de Cu_{2-x}S à CuS correspond à l'oxydation d'une partie du cuivre mobile de la digénite en Cu_2O . Ce remplacement partiel du soufre par l'oxygène a été pris en considération par N. W. Buerger (1) qui a fait passer la chalcosine orthorhombique à un mélange de chalcosine orthorhombique et de sulfure type digénite en chauffant la chalcosine soit dans la vapeur de soufre soit en présence d'air.

Ceci semble en contradiction avec les résultats obtenus lors du frittage et de la combustion du mélange des poudres de cuivre et de soufre que nous avons observés dans les réactions cuivre-soufre. Toutefois dans le cas du volcan l'oxydation est favorisée par le grand dégagement de chaleur alors que dans le cas de la combustion il ne peut y avoir oxydation par suite du dégagement de SO_2 .

Dans le cas du fer et du soufre on obtient de la pyrrhotine dont la formule est analogue à celle de la covelline. Et pourtant dans le cas du fer et d'après Troost on part également de 2 parties de fer et une partie de soufre pour obtenir de la pyrrhotine qui a pour formule $\text{Fe}_{2-x}\text{S}_2$.

Nous rappellerons que les compressions de cuivre non réduit et de soufre forment de la chalcosine orthorhombique et les compressions faites à 150° donnent de la chalcosine avec un peu de digénite. Si donc, nous considérons que les pastilles contenant soit de la chalcosine orthorhombique seule soit de la chalcosine dominante accompagnée d'un peu de digénite ne forment pas de volcan et que ce dernier se produit seulement lors du polissage des pastilles obtenues par compression à température ordinaire et à 95° avec du cuivre fraîchement réduit et qui ne contiennent que de la digénite Cu_2S_5 , nous serons alors amenés à conclure que l'aptitude à donner un volcan serait rattachée à la mobilité du cuivre. Cette relation serait d'ailleurs en accord avec la réaction fer-soufre, la pyrrhotine étant elle-même un composé non stœchiométrique $\text{Fe}_{2-x}\text{S}_2$.

2° Réactions de diffusion du cuivre dans le soufre. — Une pastille de cuivre fraîchement réduit est comprimée avec du soufre finement pulvérisé. A la surface de contact les produits réagissent et il se forme une mince couche de sulfure de cuivre qui est de la *covelline*.

Température	Pression kg./cm ²	Durée	Produit obtenu	Epaisseur de la couche
150°	14 000	4 jours	covelline	0,3 mm
140°	14 000	24 heures	»	0,2 mm

Nous opérons à température élevée pour accélérer la réaction. Le soufre non combiné se désagrège immédiatement; quant à la couche de sulfure elle adhère à la pastille de cuivre. On enlève très facilement cette couche et la surface du cuivre reste intacte. On obtient par conséquent une couche de sulfure très plane et lisse du côté du cuivre et irrégulière du côté du soufre. Ceci montre bien que le cuivre est entré dans le soufre.

Un autre type d'essai consiste à comprimer une pastille de cuivre fraîchement réduit avec de la poudre de covelline naturelle de formule CuS . A la surface de contact il se forme une couche de couleur différente. Un diagramme Debye-Scherrer effectué sur ce produit fait apparaître un mélange de covelline et de digénite (fig. 10, pl. hors texte II). Cette phase digénite type Cu_{2-x}S est prédominante, elle est cubique avec pour paramètre $a_0 = 5,60 \text{ \AA}$. Nous avons donc la réaction :



Nous représentons sous forme de tableau les résultats obtenus et les conditions dans lesquelles nous avons opéré.

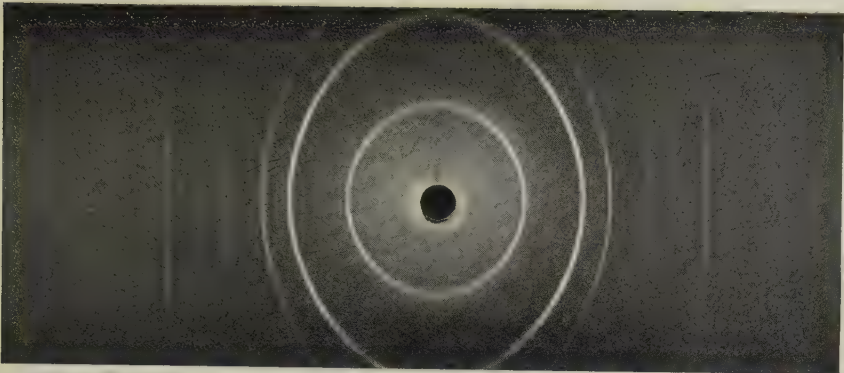


Fig. 7. — Berzelianite Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_4 , comprimé 10 000 kg./cm^2 , 3 heures, 250°.

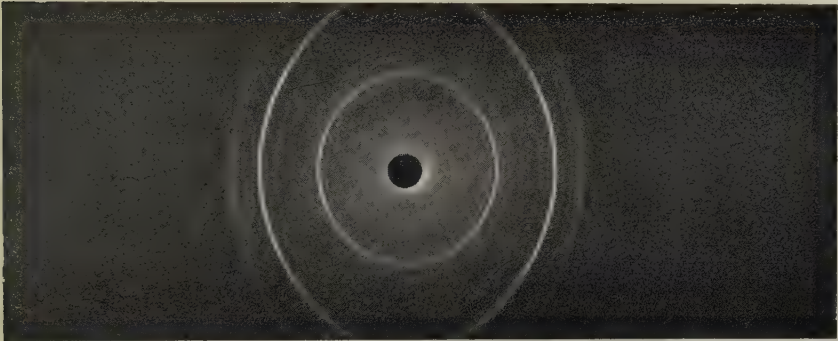


Fig. 8. — Mélange *Berzelianite* + *Umangite*, Cu_3Se_4 , comprimé 7 000 kg./cm^2 , 7 jours, température ordinaire.

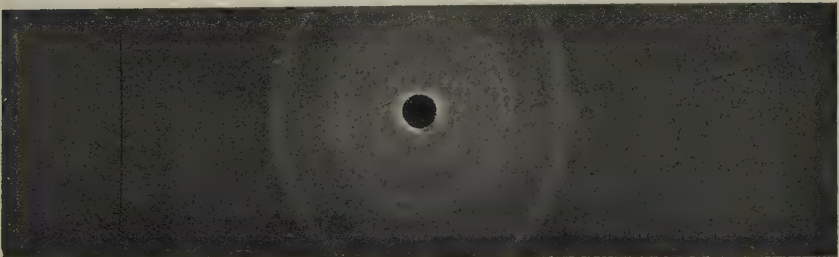


Fig. 9. — Weissite Cu_{2-x}Te , Cu_3Te_4 , comprimé 14 000 kg./cm^2 , 4 heures, 250°.

31	400	311	200	111

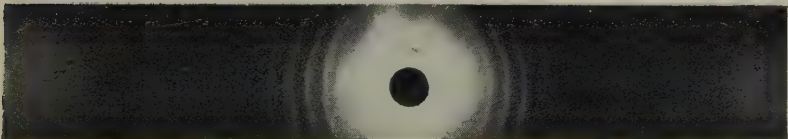


Fig. 10. — Mélange de digénite et de covelline, Résultat de la compression $\text{Cu} + \text{CuS}$.

Température	Pression	Durée	Produit obtenu	Épaisseur
Température ordinaire	14 000	48 heures	covelline	n'a pas changé
150°	10 000	24 »	covelline + digénite	0,1 mm
190°	14 000	24 »	digénite	0,3 mm
250°	10 000	24 heures + 24 heures à froid	digénite	0,3 mm

Ici encore pour accélérer la réaction, nous opérons à température élevée mais nous restons persuadés que même à température ordinaire la réaction quoique très lente se produit.

Dans ces expériences la facilité de diffusion du cuivre métallique lui-même est mise en évidence dans les réactions sous pression statique à partir d'un contact plan entre le cuivre et le soufre donnant de la covelline, le cuivre et la covelline donnant la digénite.

3° *Vieillessement*. — Une autre conséquence de cette mobilité se manifeste lors du vieillissement à température ordinaire de ces échantillons non stœchiométriques. Nous avons déjà remarqué lors des réactions topochimiques une transformation des séléniores de cuivre non stœchiométrique à température ordinaire en fonction du temps. Nous examinerons successivement les trois types de réactions.

1° *Cuivre-soufre*. — Les pastilles contenant de la digénite et de la chalcosine évoluent à la température ordinaire et se transforment en covelline après quelques mois. Nous avons pu vérifier cette évolution aux rayons X. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment, cette phase digénite se transforme aussi en covelline au cours du polissage en présence d'eau ; dans les deux cas il est possible que de l'oxygène se fixe en jouant un rôle structural analogue à celui du soufre.

2° *Cuivre-Sélénium*. — La berzélianite Cu_{2-x}Se n'est stable que pendant un certain temps après quoi elle se transforme en umangite après quelques mois. Cette transformation se manifeste par un changement de couleur qui de gris acier devient violet pourpre et par un changement de structure observé aux rayons X.

3° *Cuivre-Tellure*. — La weissite type Cu_{2-x}Te est moins stable que la rickardite lorsqu'elle est conservée à température et pression ordinaire. C'est ainsi qu'une pastille renfermant un mélange en parties égales de weissite et de rickardite ainsi qu'en témoigne un cliché

Debye-Scherrer effectué immédiatement après la compression, nous donne un diagramme tout différent deux mois après sa préparation, cette fois la rickardite apparaît seule.

La pastille change également de couleur, elle passe du gris au violet.

Dans toutes ces opérations de synthèses par compression il est donc particulièrement important d'étudier les mélanges de phases immédiatement après leur production.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons étudié quelques préparations de sulfures, sélénures et tellures de cuivre non stœchiométriques. Ces préparations qui sont aisément reproductibles ont été retenues d'une part pour leur intérêt topochimique et d'autre part par suite du grand développement des réactions de compression à partir de deux phases solides. De l'ensemble de ces expériences il se dégage les faits suivants :

I. — A PARTIR D'UNE PHASE SOLIDE

1° *Sulfuration*. — La sulfuration du chlorure cuivreux qui est complète est topochimique. Il se forme un sulfure cuivreux non stœchiométrique type Cu_{2-x}S cubique avec un paramètre absolu $5,60 \text{ \AA}$ et des surstructures de $11,2$ et $22,4 \text{ \AA}$.

La phase hexagonale du sulfure habituellement stable et au-dessus de 105° est maintenue à température ordinaire lorsqu'elle se trouve en présence de digénite ; il s'agit d'une trempe épitaxique.

2° *Sélénuration*. — La sélénuration identique à la sulfuration est topochimique. Le sélénure cuivreux non stœchiométrique ainsi obtenu correspond à Cu_{2-x}Se , il est cubique avec un paramètre $a_0 = 5,76 \text{ \AA}$. Nous avons mis au point une méthode d'analyse du sélénure cuivreux, qui est précise et aisément reproductible.

3° *Telluration*. — La réaction n'est ni topochimique ni complète. Elle a été essayée sur le chlorure et l'iodure cuivreux, dans les deux cas le rendement est très faible. Toutefois le tellure cuivreux obtenu en petite quantité correspond à la weissite type Cu_{2-x}Te .

Les réactions topochimiques se trouvent probablement conditionnées en partie par les rayons covalents tétraédriques qui sont très voisins pour le soufre $1,04$ et le chlore $0,99$, moins voisins pour le

sélénium 1,14 et le chlore, notablement différents pour le tellure 1,32 et le chlore. On verrait là l'une des raisons du mauvais rendement de la transformation du chlorure cuivreux en tellurure.

Il eut été intéressant d'une part de faire une étude systématique avec différents sels cuivreux et d'autre part d'examiner les produits obtenus dans les réactions par voie humide en milieu aqueux. Cependant nous avons préféré dans une première étude ne considérer que les réactions à partir d'au moins une phase solide.

II. — PAR COMPRESSION A PARTIR DE DEUX PHASES SOLIDES

1° *Cuivre-soufre* (50 compressions). — Le résultat est indépendant de la pression, il dépend de la nature de la poudre de cuivre. Avec du cuivre non fraîchement réduit nous obtenons de la chalcosine orthorhombique et avec du cuivre fraîchement réduit de la digénite.

Quand il y a combustion dans le frittage nous obtenons de la chalcosine hexagonale de haute température.

2° *Cuivre-sélénium* (30 compressions). — La nature des phases obtenues dépend de la pression, c'est ainsi qu'aux fortes pressions nous obtenons de la berzélianite type Cu_{2-x}Se et aux faibles pressions de l'umangite type $\text{Cu}_{4-x}\text{Se}_2$.

3° *Cuivre-tellure* (30 compressions). — Les produits obtenus dépendent à la fois de la pression et de la durée de pression. Le rendement de la réaction est nettement inférieur à celui des réactions cuivre-soufre et cuivre-sélénium. On obtient toujours un mélange de weissite Cu_{2-x}Te et de rickardite Cu_{4-x}Te sauf à 250° et pour les compressions de longue durée où il n'apparaît que de la weissite.

Pour ces réactions de compression il nous a été difficile de procéder à une étude systématique plus poussée étant donné que nous nous trouvons en présence de trois facteurs influents qui sont pression, température et durée de pression ce qui augmente considérablement le nombre des possibilités.

III. — MOBILITÉ DU CUIVRE

Ces composés non stœchiométriques se transforment en fonction du temps. Cette transformation dans le cas de la digénite est accélérée en présence d'un peu d'eau (analogie avec le volcan de Lémery).

La digénite se transforme en covelline.

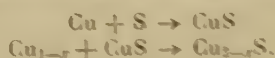
La berzélianite se transforme en umangite.

La weissite se transforme en rickardite.

Ces transformations que nous observons déjà lors des réactions topochemiques sont cependant nettement plus rapides dans le cas des produits obtenus par compression. Nous sommes ainsi amenés à

conclure que dans ce dernier cas la mobilité est plus grande par suite des tensions internes résultant de la compression.

Quant à la mobilité du cuivre elle est encore mise en évidence dans les réactions de diffusion du cuivre dans le soufre et qui sont :



Ces deux réactions par l'action de la pression sont relativement rapides et mettent en évidence la facilité de diffusion du cuivre dans le soufre et dans la covelline.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

- (1) H. FORESTIER et J. LONGUET. — *C. R.*, 1942, **245**, 439.
- (2) R. HOCART et R. MOLÉ. — *C. R.*, 1949, **228**, 1138.

PREMIÈRE PARTIE

Sulfuration topochemique du chlorure cuivreux.

- (1) DUROCHER. — *C. R.*, 1851, **32**, 823.
- (2) M. J. BUEGER and N. W. BUEGER. — *The Amer. Min.*, 1941, **29**, 50.
- (3) N. W. BUEGER. — *The Amer. Min.*, 1942, **27**, 712.
- (4) P. RAHLES. — *Zeitschrift f. physikalische Chemie Abt.*, 1935, B, **31**, 157.
- (5) R. MOLÉ et R. HOCART. — *C. R.*, 1950, **230**, 2102.
- (6) N. W. BUEGER. — *Econ. Geol.*, 1941, **36**, 19.

Séléniation topochemique du chlorure cuivreux.

- (1) BERZÉLIUS. — *Traité de Chimie et Pogg. Ann.*, 1826, **8**, 123.
- (2) R. MOLÉ. — *C. R.*, 1951, **233**, 523.
- (3) AEGG'S. — *Handbuch der Anorganischen Chemie*, **4**, 712.
- (4) PÉLABON. — *Thèse Fac. Sc. Bordeaux*, 1898.
- (5) BARTH, LUNDE. — *Norsk. geol. Finskrift*, 1925, **8**, 281.
- (6) P. RAHLES. — *Zeitsch. f. Phys. Chemie Abt.*, 1936, B, **31**, 157.
- (7) HILLEBRAND and LUNDELL. — *Applied Inorganic Analysis*, 238.
- (8) G. NORWITZ. — *Analytica chimica Acta*, 1951, vol. **5**, 109.
- (9) J. W. EARLEY. — *The Amer. Min.*, 1950, **35**, 354-356.

Telluration.

- (1) DENNIS et ANDERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 882.
- (2) DE FORCRAND et FONZES-DIACON. — *C. R.*, 1902, **134**, 1209.
- (3) DITTE. — *Ann. Scient. Ec. Norm.*, 1872 [2], **1**, 302.
- (4) R. M. THOMPSON. — *The Am. Min.*, 1949, **34**, 357.
- (5) T. BARTH and G. LUNDE. — *Norsk. Geol. Tidskr.*, 1925, **8**, 281.

DEUXIÈME PARTIE

Réaction entre phases solides.

- (1) WÖHLER et LIEBIG. — *Pogg. Ann.*, 1831, **21**, 582.
- (2) STOLBA. — *Polyt. J. Dingler*, 1868, **190**, 495.
- (3) KIEFFER et HOTOP. — *Métallurgie des Poudres*, Dunod, 1947.
- (4) W. SPRING. — *Bull. Soc. Chim.*, 1884, **41**, 488.

Cuivre-soufre.

- (1) W. SPRING. — *Bull. Soc. Chim.*, 1883, **39**, 641 ; 1884, **41**, 492.
- (2) R. HOCART et R. MOLÉ. — *C. R.*, 1949, **228**, 1138.
- (3) R. MOLÉ et R. HOCART. — *C. R.*, 1949, **229**, 424.
- (4) Ch. BERTHELOT et J. ORCEL. — *Les Minerais*, Librairie Baillière, 1930.
- (4) P. SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR. — *Lehrbuch der Erzmikroskopie*, Verlag Bornträger, 1931.
- (5) M. J. BUEGER et N. W. BUEGER. — *The Am. Min.*, 1944, **29**, 55.
- (6) G. TAMMANN. — *Krystallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.

Cuivre-sélénium.

- (1) R. HOCART, R. MOLÉ et Mme SCHUÉ-MULLER. — *C. R.*, 1951, **233**, 661.
- (2) J. W. EARLEY. — *The Amer. Min.*, 1950, **35**, 354.

Cuivre-tellure.

- (1) R. HOCART et R. MOLÉ. — *C. R.*, 1952, **234**, 111.
- (2) R. M. THOMPSON. — *The Amer. Min.*, 1949, **34**, 357.
- (3) S. A. FORMAN and M. A. PEACOCK. — *The Amer. Min.*, 1949, **34**, 441.
- (4) H. C. F. WINCKLER. — *Struktur und Eigenschaften der Krystalle*. Springer-Verlag, Berlin, 1950.

TROISIÈME PARTIE

Remarques sur la mobilité du cuivre.

- (1) N. W. BUEGER. — *Econom. Geol.*, 1941, **26**, 19.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	Pages I
-----------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE

Sulfuration topochemique du chlorure cuivreux.	3
Séléniation topochemique du chlorure cuivreux	8
Analyse du sélénure cuivreux	10
Telluration	13

DEUXIÈME PARTIE

Réaction entre phases solides	15
Cuivre-soufre.	18
Cuivre-sélénium	23
Cuivre-tellure.	27

TROISIÈME PARTIE

Remarques sur la mobilité du cuivre	30
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.	34
BIBLIOGRAPHIE	37

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Récupération du gaz HCl
comme sous-produit des chlorurations organiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 mai 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

